

(10) 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1073274A



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93103076.5

[51] Int. Cl.⁵
D01F 6/92

[43] 公开日 1993 年 11 月 10 日

[22] 申请日 93.3.18

[30] 优先权

[32] 92.3.20 [33] DE [31] P4208916.6

[71] 申请人 阿克佐公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 D·西芬

B·伯林格

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 孙 爱

D01F 1/10

说明书页数: 11 附图页数:

[54] 发明名称 聚酯纤维及其制造方法

[57] 摘要

主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的用作纤维聚合物的纤维, 该纤维含有占纤维聚合物 0.1—5% (重量) 的聚甲基丙烯酸烷基酯, 该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达 50—90%, 主要呈包合状态。主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法, 该方法包括使纤维聚合物熔融, 并接着进行熔融纺丝。

26

权 利 要 求 书

1. 一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的用作纤维聚合物的纤维,其特征在于,它含有占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的聚甲基丙烯酸烷基酯,该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达 50—90%,主要呈包合状态。

2. 权利要求 1 的纤维,其特征在于,它含有占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的聚甲基丙烯酸甲酯,该聚甲基丙烯酸甲酯的酰亚胺化度达 50—90%。

3. 一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法,该方法包括使纤维聚合物熔融,并接着进行熔融纺丝,其特征在于,该纤维中混入占纤维聚合物 0.1—5%(重量)的一种聚合物添加物,该添加物仅部分溶于该纤维,且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成,其酰亚胺化度达 50—90%,酰亚胺化方法是通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带 1—6 个碳原子的醇)与一种伯胺(带 1—3 个碳原子)反应,其酸和/或酸酐含量小于 0.25 毫当量/克,且在该纤维熔融纺丝前或许还混入其它添加剂。

4. 权利要求 3 的方法,其特征在于,添加到该纤维聚合物中的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的量占纤维聚合物 0.3—1.0%(重

量)。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,其特征在於,是使纯的甲基丙烯酸类均聚物,尤其是纯的聚甲基丙烯酸甲酯与甲胺进行酰亚胺化,制成酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯,再将它混入纤维聚合物。

6. 权利要求 3—5 一项或多项的方法,其特征在於,将分子量为 50000—300000 的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯添加到纤维聚合物中。

7. 权利要求 3—6 一项或多项的方法,其特征在於,该纤维聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

8. 权利要求 3—7 一项或多项的方法,其特征在於,向挤出机上游的聚对苯二甲酸乙二醇酯的粒料流进给酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯粒料。

9. 权利要求 3—7 一项或多项的方法,其特征在於,把酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯熔体进给到挤出机或进给到挤出机和喷丝板之间的熔体管道中,聚对苯二甲酸乙二醇酯熔体由该喷丝板流出,如果需要,该两种熔体可以混合。

10. 权利要求 3—9 一项或多项的方法,其特征在於,该聚合物作为熔体通过常规喷丝板挤出,其后将由熔体固化的长丝以 500—10000 米/分的速度卷取。

11. 权利要求 3—9 一项或多项的方法,其特征在於,将长丝以 8000 米/分以下的速度卷取,这部分取向的纱线。

说明书

聚酯纤维及其制造方法

本发明涉及一种含有少量其它添加剂的聚酯纤维及一种它的制造方法。按照本发明的聚酯纤维指的是无限长丝和有限纤维,例如短纤维。

在先有技术中已知聚酯和少量另一种聚合物在 1500—8000 米/分的高速下纺丝形成聚酯纱线。指定的这种混合聚合物见 EP0047464。除一系列丙烯酸类聚合物之外还特别推荐聚甲基丙烯酸甲酯作为聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物附加剂。但当使用时,据报道至少在纺丝速率 7500 米/分下纱线就会断裂(参看该专利说明书实施例 3)。

本发明的目的是提供另一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯和其它添加剂制成的纤维。提供一种该纤维的制造方法也是本发明的目的。

本发明的目的是通过一种主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯作纤维聚合物组成的纤维来完成的。该纤维的特征在于它含有占纤维聚合物 0.5—5%(重量)的被 50—90%酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯(主要呈包合状态)。这类纤维最终拉伸态的起始模量意想不到地

高于添加丙烯酸类聚合物的情况,包括聚甲基丙烯酸甲酯情况下那种纤维的起始模量。在一切情况下当纱线呈现应用要求的低致断伸长时就达到纱线的最终拉伸态。这种致断伸长对纺织纱线通常是35%左右,对工业纱线的致断伸度最好是小于15%。

按照本发明的纤维,其特征最好在于它含有占纤维聚合物0.1—5%(重量)的被50—90%酰亚胺化的聚甲基丙烯酸甲酯。当酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸甲酯部分占0.3—1%(重量)时,纤维具有特别合适的性能。该纤维聚合物最好是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

本发明的目的通过供主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的熔融纺丝纤维的制造方法也能完成。该法是使纤维聚合物熔融,接着熔融纺丝,其特征在于该纤维中混入0.1—5%(重量)的一种聚合物添加物。(以纤维聚合物为基准),该聚合物仅部分溶于该纤维,且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成。通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带1—6个碳原子的醇)与一种伯胺(带1—3个碳原子)反应使该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,而其酸和/或酸酐含量小于0.25毫当量/克,且在该纤维熔融纺丝前或许还混入其它添加剂。

现已意想不到地发现,聚酯和少量严格按照成分限制的另一种聚合物的混合物可在提到的和更高的高纺丝速率下纺丝,没有常规的纱线断裂值问题。即使纺丝速率高达例如8000米/分,按照本发

明的熔融纺丝法也使聚酯纺丝具有很低的常规纱线断裂值。

合适的纤维聚合物都是高熔点成纤聚酯,尤其是主要由对苯二甲酸乙二醇酯单元(至少达到80%)组成的聚酯。这类(共)聚酯剩余的二元羧酸和二元醇组分可以是通用于制造拉伸聚酯态的共组分,诸如间苯二甲酸,*P,P'*-联苯二羧酸,各种可能的萘二甲酸,六氢对苯二甲酸,己二酸,癸二酸和乙二醇,诸如1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇和1,10-癸二醇等。一种高度优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

优选的聚酯的粘度应尽可能高,至少其溶液粘度大于1.5(1%浓度间甲酚溶液,20℃)。所需的高粘度值可用已知方法达到,诸如在熔融状态下的缩聚,用或不用缩聚促进剂的在熔体状态下的附加后缩聚,或者在固体状态下的后缩聚。

纤维主要由聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的聚合物所适用的聚合物附加剂是那些仅部分溶于该纤维且主要由酰亚胺化的聚甲基丙烯酸烷基酯组成的指定聚合物。通过使聚甲基丙烯酸烷基酯(其酯基含有带1—6个碳原子的醇)与一种伯胺(带1—3个碳原子),优选与甲胺反应使该聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度达50—90%,而其酸和/或酸酐含量小于0.25毫当量/克。该聚合物添加剂的添加量可以是占纤维聚合物0.1—5%(重量),极高分子的聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的聚合物附加剂的添加量应较高,因为在若干情况下已能导致常规分子量情况下的纱线断裂。而通常已经足够

的酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的添加量仅仅占纤维聚合物 0.3—1.0% (重量)。

该酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯可含有高达 10% (摩尔) 其它单体单元, 例如单取代或多取代的单体, 诸如苯乙烯, 丙烯腈和丁二烯。而优选的是酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯。其制法是使纯的甲基丙烯酸类均聚物, 尤其是纯的聚甲基丙烯酸甲酯与甲胺进行酰亚胺化, 使之具有上述酰亚胺化度和酸和/或酸酐含量。所用聚对苯二甲酸乙二醇酯的粘度越高, 酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的酰亚胺化度应当越高。可是, 该附加剂的分子量在很宽的范围内要求并不严格。通常优选的分子量范围是 50000—300000。特别优选的是由 Rohm and Haas 公司在市场供应的 Paraloid[®] EXL4241, Paraloid[®] EXL4240, Paraloid[®] EXL4261 和 Paraloid[®] EXL4260。意想不到的, 这类物质当用作添加剂加到纤维聚合物中时就能增加纯纤维聚合物的致断伸长, 特别因为当这类物质在用作纤维聚合物时, 在熔融纺丝后显示很低的致断伸长, 通常低于 10%。该聚合物添加剂既可以各个物质的形式也可以混合物的形式均匀添加到聚酯中, 例如用挤出机。

酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯的制备是已知的 (US4,246,374, GB2101139, EP0216505)。在 EP0216505 的 P. 65 表 XVIII 中还描述了由酰亚胺化聚甲基丙烯酸甲酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯按 90/10—10/90 的重量比组成的共混聚合物, 由于已知的添加作用

本身导致各主要热塑性聚合物大量物性的一般改性。

但是,按照本发明采用酰亚胺化聚甲基丙烯酸烷基酯作为一种聚酯长丝纱线制造过程中的聚合物添加剂而且产品合格,而该纱线制法又是借助高速率纺丝和甚高速率纺丝,给料速率等于或高于500—10000米/分,这是迄今技术上未知的。该纱线制法能够在该添加剂的含量通常低于1%(重量)的情况下仍良好进行而且此法使聚酯长丝纱线最终拉伸态的起始模量达到意想不到的提高。这一事实不可能从先有技术中推断出来。

聚对苯二甲酸乙二醇酯需用的添加剂适合于在挤出机之前添加,在这场合,纤维聚合物和该添加剂都应以粒料的形式添加。当粒料熔融时挤出机应保证添加剂均匀分布在纤维聚合物中。在熔融管道和/或纺丝包的正前方可以设置其它静态和/或动态混合器。

但是,上述添加也可以这样的方式进行,即借助静态和/或动态混合器使纤维聚合物熔体与添加剂熔体混合。

实际上所有已知的纺丝方法都适合于制造本发明的纤维,但是应当避免在喷丝板正下方处明显推后的冷却区。在喷丝板后装一个短管使冷却用的空气避开喷丝板(该管子的长度为几厘米是最适宜的),这样有利于熔融纺丝过程。本发明的纤维能够以实际技术上可能的任何卷取速度,特别是以500—10000米/分的卷取速度制造。

本发明的一个优点是,采用本发明方法本身,就能以高达8000米/分的卷取速度制造出部分取向的纱线,也就是说,该纱线尚未拉

伸到特定应用所需的致断伸长。这类纱线因之最适合于进一步加工。例如,采用这种常规的方法可以不费力地制造纺织纱线。工业纱线最适合于制造轮胎帘线。

适用于熔融纺丝过程的方法特别是,诸如在 DE2925006 或非预先出版的德国专利申请 P4129521.8, P4201119.1 和 P4207095 中的方法。

根据下列实施例更详细地说明本发明。

为制造纺织纱线,所用的纤维聚合物是一种溶液粘度为 1.63 的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所用的添加剂是 Paraloid[®] EXL4241。以各种卷取速度进行熔融纺丝过程。为在卷取速度 3500 米/分下制造长丝纱线,刚纺成的纱线经常规横向空气流冷却,绕过两个导丝轮或一个导丝轮和一个槽纹辊,然后卷取。在下一个工序,该纱线被拉伸。为在卷取速度 6000,7000 和 8000 米/分下制造长丝纱线,可采取诸如在非预先出版的德国专利申请 P4129521.8 中描述的装置。该纱线在 6000 和 7000 米/分下纺丝然后在下一工序拉伸。表 1 中列出主要操作参数,纺成的纱线的性能和拉伸纱线的性能。全部试验无可指责地通过。未拉伸的纱线表明,由于添加的结果,即使甚高速度下纺成的纱线都能够经受住纺织纤维传统的加工。拉伸的纱线的模量明显增加。

为制造工业纱线,所用的纤维聚合物是一种溶液粘度为 2.04 的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所用的添加剂是 Paraloid[®] EXL4240

或者 Paraloid[®] EXL4260。纤维聚合物和添加剂的颗粒料以投配量进给到挤出机中。纺丝包的上游的动态混合器保证熔体的充分混合。该熔融纺丝法以 500, 2000 和 4000 米/分的卷取速度进行。

用横向空气流冷却刚纺好的纱线, 然后通过两个导丝轮再收卷。在下一工序中纱线被拉伸。

表 2 列出以 500 米/分纺成的纱线的主要工艺参数, 表 3 是以 2000 米/分纺成的, 表 4 是以 4000 米/分纺成的。全部试验无可指责地通过。拉伸纱线的性能表明, 这种纱线可用于制造轮胎帘线。

表 1

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8
	聚对苯	PET+0.5% PET	PET	PET+0.68% PET	PET	PET+0.64% PET	PET	PET+0.7%
	二甲酸							
	乙二醇							
	酯(PET)							
纺丝条件								
喷嘴板孔直径								
孔数	250	250	200	200	200	200	250	250
速度	24	24	36	36	36	36	24	24
第一号丝枪								
槽纹枪	3609	3642	-	-	-	-	-	-
卷取	3748	3748	6000	5000	7000	7000	8000	8000
卷取	3506	3506						
未拉伸纱线								
线密度	144.2	145.0	89.2	98.1	76.1	89.8	76.0	76.3
线断伸长	113.2	184.5	47.5	65.3	36.8	52.5	26.8	36.0
强度	27.2	19.2	36.1	30.8	35.4	33.5	32.1	35.0
沸騰收缩	67.4	62.4	3.0	6.5	2.6	4.0	2.7	2.7
热空气收缩 (190℃)	-	-	3.9	6.1	3.3	4.7	3.4	3.5
双折射	0.0545	0.0299	0.1168	0.0900	0.1134	0.1066	0.1028	0.0895
拉伸	1: 1.53	1.86	1.15	1.32	1.07	1.21	-	-
拉伸纱线								
线密度	94.5	78.2	72.8	75.3	71.4	74.7	-	-
线断伸长	36.8	37.8	31.8	30.6	28.1	26.6	-	-
强度	42.4	39.0	39.4	37.5	35.7	39.4	-	-
模量 (1-2%)	585.7	613.8	735.2	735.4	684.6	732.2	-	-
模量 (2%)	-	-	-	-	120.0	139.9	-	-

表 2

试验号	9	10	11	12
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+3.0% EXL 4240
纺丝条件				
喷丝板孔直径	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12
速度	510	510	510	510
第一导丝轮	510	510	510	510
槽纹锭	500	500	500	500
卷取				
未拉伸纱线				
线密度	d/tex	323.9	323.9	324.5
线密度伸长	%	386.2	444.1	463.5
线密度伸长	cn/tex	11.0	10.6	10.1
线密度伸长	%	47.1	35.1	26.9
沸缩收缩		0.0039	0.0025	0.0020
双折射				
拉伸	1:	5.05	5.00	5.10
拉伸纱线				
线密度	dtex	66.0	67.5	66.5
线密度伸长	%	8.5	12.4	14.5
线密度伸长	cn/tex	68.7	57.8	57.7
热空气收缩	%	8.4	8.7	8.3
190°C	cn/tex	1165.5	823.0	905.8
E-模量 (1 2%)				835.4

表 3

试验号	13	14	15	16	17
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4260	PET+3.0% EXL 4240
纺丝条件					
喇叭板孔直径	350	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12	12
速度	2050	2048	2053	2042	2042
第一号丝轮	2205	2192	2209	2199	2209
倍线锭	2010	2006	2008	2006	2008
卷取					
长拉伸纱线					
线密度	163.4	173.5	172.0	176.0	167.4
线断伸长	190.4	237.6	214.7	244.3	244.0
强度	19.0	16.5	17.8	14.9	15.1
断裂收缩	66.4	62.7	64.5	58.6	58.4
双折射	0.0223	0.0152	0.0174	0.0123	0.0127
拉伸	1:	2.75	3.2	2.6	3.2
拉伸纱线					
线密度	60.0	60.5	57.0	58.0	56.0
线断伸长	7.4	10.9	7.7	11.8	11.8
强度	67.4	60.7	74.4	58.3	58.6
热空气收缩					
190℃	6.6	6.1	5.7	6.4	6.2
E-模量 (1-2%)	1356.2	1180.6	1253.1	957.9	1116.1

表 4

试验号	18	19	20	21	22
添加剂	PET	PET+0.5% EXL 4240	PET+1.0% EXL 4240	PET+3.0% EXL 4240	PET+5.0% EXL 4240
纺丝条件					
喷丝板孔直径	350	350	350	350	350
孔数	12	12	12	12	12
速度	4072	4088	4105	4105	4070
第一导丝轮	4360	4401	4401	4401	4401
棉纸抗	3989	4000	4000	4000	4000
卷取					
未拉伸纱线					
线密度	110.4	115.8	111.0	111.03	112.5
线断伸长	94.7	103.9	107.0	148.5	204.0
线密度	30.1	27.3	25.2	20.6	16.8
纤维收缩	4.4	7.3	8.2	26.0	37.0
以折射	0.0797	0.0654	0.0602	0.0335	0.0180
拉伸	1: 1.75	1.85	1.80	2.20	2.80
拉伸纱线					
线密度	65.0	59.0	64.0	53.0	43.0
线断伸长	10.2	8.4	11.8	11.1	10.7
线密度	60.2	64.2	50.7	55.1	57.5
热空气收缩					
190℃	5.1	5.1	5.0	5.2	5.5
E-模量 (1-2%)	1098.9	1210.7	868.1	1109.9	1082.3